

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-077273

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/038

H01G 9/058

(21)Application number : 10-249640

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
JEOL LTD
OKAMURA KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 03.09.1998

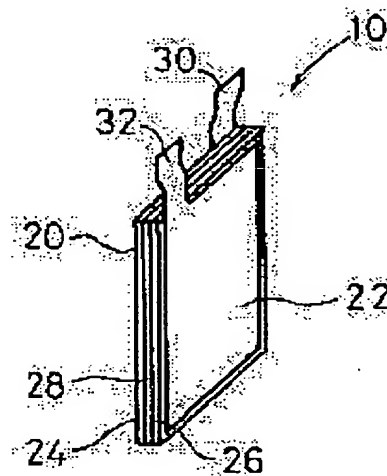
(72)Inventor : ARAI YUSUKE
KATSUKAWA HIROYUKI
YOSHIDA HITOSHI
TAKEUCHI MAKOTO
OKAMURA MICHIO

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYERED CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain capacitance and breakdown strength surpassing those of the conventional activated charcoal electric double-layered capacitor.

SOLUTION: In this an electric double-layered capacitor having polarized electrodes 24, 26 dipped in an org. electrolyte soln., the polarized electrodes 24, 26 are made of a carbon material having fine crystalline carbon like graphite made by heat treating at a temp. higher than for producing the vapor of an alkali metal, together with at least one of alkali metals and alkali metal compds. The capacitance is obtained by inserting solute ions in an org. electrolyte soln. 40 between layers of fine crystalline C in the C material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-77273

(P 2 0 0 0 - 7 7 2 7 3 A)

(43) 公開日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマート (参考)

H 0 1 G 9/038
9/058

H 0 1 G 9/00 3 0 1 D
3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-249640
(22) 出願日 平成10年9月3日(1998.9.3)

(71) 出願人 000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号
(71) 出願人 000004271
日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
(71) 出願人 393013560
株式会社岡村研究所
神奈川県横浜市南区南太田2丁目19番6号
(74) 代理人 100077665
弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

最終頁に続く

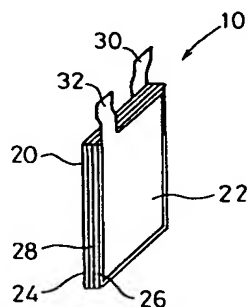
(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量及び耐電圧を達成させる。

【解決手段】有機電解液中に分極性電極24及び26が浸されてなる電気二重層コンデンサにおいて、分極性電極24及び26を構成する炭素材料が、アルカリ金属とアルカリ金属化合物の少なくとも1種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であり、静電容量の発現が、前記炭素材料の微結晶炭素の層間に有機電解液40における溶質のイオンが挿入されることにより行われるように構成する。

FIG. 1



FP02-0146-00WD-44
02.9.10
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項 1】有機電解液中に主として炭素材料により構成される分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサにおいて、

前記炭素材料は、黒鉛類似の微結晶炭素を有しており、静電容量の発現は、前記炭素材料の微結晶炭素の層間に前記有機電解液における溶質のイオンが挿入されることにより行われることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 2】請求項 1 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記炭素材料は、アルカリ金属とアルカリ金属化合物の少なくとも 1 種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理を行って製造され、黒鉛類似の微結晶炭素を有することを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、4 級アンモニウムの 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 4】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、テトラエチルアンモニウム (TEA^+) 又はテトラブチルアンモニウム (TBA^+) の 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 5】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、トリエチルメチルアンモニウム (TEMA^+) の 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 6】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、4 級ホスホニウム塩の 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

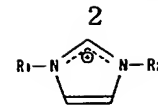
【請求項 7】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、テトラエチルホスホニウム (TEP^+) の 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 8】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、一般式

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 は炭素数 1~5 のアルキル基であり、 R_1 、 R_2 は同じ基でもよいし、異なる基でもよい。) に示されるイミダゾリウム誘導体の 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

10 【請求項 9】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶質は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI^+) の 4 フッ化ホウ酸 (BF_4^-) 塩又は 6 フッ化リン酸 (PF_6^-) 塩であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 10】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶媒は、プロピレンカーボネート (PC)、 γ -ブチラクトン (GBL)、エチレンカーボネート (EC)、スルホラン (SL) の少なくとも 1 種を含むものであることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 11】請求項 1 又は 2 記載の電気二重層コンデンサにおいて、

前記有機電解液の溶媒は、プロピレンカーボネート (PC)、 γ -ブチラクトン (GBL)、エチレンカーボネート (EC)、スルホラン (SL) の少なくとも 1 種を含むものを主溶媒とし、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) の少なくとも 1 種を含むものを副溶媒とする混合物であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 12】有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサの製造方法において、前記分極性電極を構成する炭素材料は、原料を炭素化し、黒鉛類似の微結晶炭素を成長させる第 1 の熱処理工程と、アルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理する第 2 の熱処理工程を経て作製されることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

40 【請求項 13】有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサの製造方法において、

前記分極性電極を構成する炭素材料が、アルカリ金属とアルカリ金属化合物の少なくとも 1 種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であり、前記電気二重層コンデンサを組み立てた後に、最初に定格電圧以上の電圧を前記分極性電極間に印加することによって、前記炭素材料の微結晶炭素の層間に前記有機電解液における溶質のイオンを強制的に挿入させて静電容量を発現させることを特徴とする電気二重層コンデンサ

の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の有機電解液を用いた電気二重層コンデンサは、その分極性電極の活物質として、比表面積が1000m²/g以上のいわゆる活性炭が用いられている。

【0003】この電気二重層コンデンサでの静電容量の発現は、賦活と呼ばれる処理により、炭素材料に有機電解液の溶質が吸着できるように制御された細孔を人工的に形成することで達成されている（例えば特開平9-320906号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の電気二重層コンデンサにおいては、静電容量と耐電圧は賦活方法に依存し、水蒸気賦活法で静電容量15F/cc、耐電圧3V程度、アルカリ賦活法で静電容量20F/cc、耐電圧2.5V程度が限界であった。

【0005】本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、電気二重層コンデンサの分極性電極として使用した場合に、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量及び耐電圧を達成することができる電気二重層コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機電解液中に主として炭素材料により構成される分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサにおいて、前記炭素材料は、黒鉛類似の微結晶炭素を有しており、静電容量の発現が、前記炭素材料の微結晶炭素の層間に前記有機電解液における溶質のイオンが挿入されることにより行われることを特徴とする。

【0007】これにより、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量及び耐電圧を達成することができる。

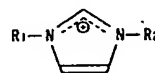
【0008】この場合、前記炭素材料としては、アルカリ金属とアルカリ金属化合物の少なくとも1種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であることが好ましい。

【0009】溶質としては、4級アンモニウムの4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩、あるいは、テトラエチルアンモニウム(TEA⁺)又はテトラブチルアンモニウム(TBA⁺)の4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩、トリエチルメチルアンモニウム(TEMA

⁺)の4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩、あるいは、4級ホスホニウム塩の4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩、テトラエチルホスホニウム(TEP⁺)の4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩、あるいは、一般式

【0010】

【化2】



【0011】(式中、R₁、R₂は炭素数1~5のアルキル基であり、R₁、R₂は同じ基でもよいし、異なる基でもよい。)に示されるイミダゾリウム誘導体の4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI⁺)の4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)塩又は6フッ化リン酸(PF₆⁻)塩であることが好ましい。

【0012】ここで、電解液の溶媒は、従来の活性炭式の電気二重層コンデンサでは、標準的な溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチラクトン(GBL)、エチレンカーボネート(EC)、スルホラン(SL)の少なくとも1種を含むものが、本発明における黒鉛類似の微結晶炭素の層間に溶質イオンが挿入される電気二重層コンデンサにおいても問題なく使用可能である。

【0013】また、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチラクトン(GBL)、エチレンカーボネート(EC)、スルホラン(SL)の少なくとも1種を含むものを主溶媒とし、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)の少なくとも1種を含むものを副溶媒とするものも使用可能である。

【0014】前記副溶媒は、従来の活性炭式の電気二重層コンデンサでは電解液の粘性を下げ、電気伝導度を向上させる目的で添加されているが、本発明における黒鉛類似の微結晶炭素の層間に溶質イオンが挿入される電気二重層コンデンサにおいても内部抵抗の低減等、同様の効果が認められた。

【0015】なお、副溶媒の定義は、その物質単独では、電解液溶媒としては性能が低い、主溶媒と組み合わせることで、主溶媒又は副溶媒単独以上の性能が得られるものをいい、副溶媒の添加量は、50%以下といった制限は特にない。

【0016】次に、本発明は、有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサの製造方法において、前記分極性電極を構成する炭素材料を、原料を炭素化し、黒鉛類似の微結晶炭素を成長させる第1の熱処理工程と、アルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱

処理する第2の熱処理工程を経て作製することを特徴とする。

【0017】これにより、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量及び耐電圧を達成させることができる電気二重層コンデンサを容易に得ることができる。

【0018】本発明に使用可能な原料には、石油系（石油ピッチ（タール）、石油コークス）、石炭系（石炭ピッチ（タール）、石炭コークス）、植物系（ヤシガラ、オガクズ等の木質）、樹脂系（フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリイミド）などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】次に、本発明は、有機電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層コンデンサの製造方法において、前記分極性電極を構成する炭素材料が、アルカリ金属とアルカリ金属化合物の少なくとも1種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料であって、前記電気二重層コンデンサを組み立てた後に、最初に定格電圧以上の電圧を前記分極性電極間に印加することによって、前記炭素材料の微結晶炭素の層間に前記有機電解液における溶質のイオンを強制的に挿入させて静電容量を発現させることを特徴とする。

【0020】これにより、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量及び耐電圧を達成することができる電気二重層コンデンサを容易に得ることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る電気二重層コンデンサ及びその製造方法の実施の形態例を図1～図12を参照しながら説明する。

【0022】まず、本実施の形態に係る電気二重層コンデンサは、例えば図1に示すような単電極セル10のタイプと図2Dに示すような単キャパシタセル12のタイプを有する。

【0023】単電極セル10は、図1に示すように、2つの集電体20及び22にそれぞれ+側の分極性電極24と一側の分極性電極26が形成され、更に、これら分極性電極24及び26間にセパレータ28が挟み込まれて構成されている。この例では、前記集電体20及び22としてそれぞれアルミ箔が用いられ、分極性電極24及び26として本実施の形態に係る炭素材料が用いられる。

【0024】前記集電体20及び22の上部には、それぞれ同一材料による電極取出し部30及び32が形成されている。そして、この単電極セル10を例えば有機電解液中に浸すことによって電気二重層コンデンサが構成されることになる。

【0025】一方、単キャパシタセル12のタイプは、

図2A～図2Dに示すような工程で作製される。まず、例えば電極取出し部30（32）を有する集電体20

（22）を分極性金属24（26）のシートで挟み、更に、これらをセパレータ28で挟んで1つの電極構成体46を作製し、この電極構成体46を、それぞれ正極側の分極性電極24と負極側の分極性電極26とが交互に積層されるように多数積層し、更に、同一極性に関する電極取出し部30（又は32）をそれぞれ電氣的に接続して1つの積層体50を作製する。

10 【0026】その後、この積層体50を有機電解液40が入った気密容器52内に収容して、該積層体50を有機電解液40中に含浸させる。そして、正極側の電極取出し部30と負極側の電極取出し部32を、気密容器52の上部に取り付けられた正極端子54及び負極端子56にそれぞれ電氣的に接続することによって、1つの単キャパシタセル12が完成する。

20 【0027】この単キャパシタセル12は、その後、多数並列に積層され、これによって、図3に示すように、1つの電気二重層コンデンサモジュール60が作製されることになる。

【0028】図1に示す単電極セル10のタイプや図2Dに示す単キャパシタセル12のタイプは、共に平板型であり、その特長は、高充填が可能であり、大面積化が容易である。また、内部抵抗は大きい。

【0029】これら平板型の電気二重層コンデンサの他に、図4に示すような、巻回型の電気二重層コンデンサ70も存在する。この巻回型の電気二重層コンデンサ70は、集電体20に+側の分極性電極24が形成された正極シート72と、集電体22に一側の分極性電極26が形成された負極シート74とをセパレータ28を挟んで円筒状に巻回して作製された1つの巻回群76を有する。

【0030】この巻回群76を例えば予め有機電解液40（図示せず）が充填された円筒状のアルミケース78に収容し、更に電極端子80が取り付けられた封口板82で蓋をすることによって1つの巻回型の電気二重層コンデンサ70が完成する。この巻回型の電気二重層コンデンサ70は、内部抵抗が小さいという特長を有する。

40 【0031】そして、本実施の形態に係る電気二重層コンデンサに使用される炭素材料は、アルカリ金属とアルカリ金属化合物の少なくとも1種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理を行って製造される黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料である。

50 【0032】前記黒鉛類似の微結晶炭素を有する炭素材料は、図5に示す黒鉛化しやすいもの（易黒鉛化炭素90）と、図6に示す黒鉛化しにくいもの（難黒鉛化炭素92）とがある。これら易黒鉛化炭素90及び難黒鉛化炭素92においては、図5及び図6に示すように、微結晶炭素94が層状に積層された構造体96が多数ランダムに配列された構造を有する。以下の説明では、この構

造をマルチグラファイト構造という。

【0033】易黒鉛化炭素90は、2次元的には黒鉛に類似して網平面が平行、等間隔に積み重なっているが、層平面は垂直方向に関して完全に配向しておらず、層が不規則に積み重なっている。一方、難黒鉛化炭素92は、炭素六角形が不規則な交差連結をした空間格子からなるもので、黒鉛層平面にゆがみがある。

【0034】そして、この実施の形態に係る炭素材料を分極性電極24及び26に使用し、図1の単電極セル10のタイプ、図2Dの単キャパシタセル12のタイプあるいは図4の巻回型の電気二重層コンデンサ70を構成した場合、その静電容量の発現は、該炭素材料の微結晶炭素94の層間に有機電解液40の溶質イオンが挿入されることにより行われる。特に、本実施の形態においては、電気二重層コンデンサとして組み立てた後に、最初に定格電圧（例えば3V）以上の電圧（例えば4V）を分極性電極24及び26間に印加することによって、静電容量を発現させるようにしている。

【0035】この場合、有機電解液40の溶質としては、4級アンモニウムの4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩であること、あるいは、テトラエチルアンモニウム（ TEA^+ ）又はテトラブチルアンモニウム（ TBA^+ ）の4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩、トリエチルメチルアンモニウム（ TEMA^+ ）の4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩、あるいは、4級ホスホニウム塩の4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩、テトラエチルホスホニウム（ TEP^+ ）の4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩、あるいは、一般式

【0036】

【化3】



【0037】（式中、 R_1 、 R_2 は炭素数1～5のアルキル基であり、 R_1 、 R_2 は同じ基でもよいし、異なる基でもよい。）に示されるイミダゾリウム誘導体の4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（ EMI^+ ）の4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）塩又は6フッ化リン酸（ PF_6^- ）塩であることが好ましい。

【0038】前記有機電解液の溶媒は、プロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチラクトン（GBL）、エチレンカーボネート（EC）、スルホラン（SL）の少なくとも1種を含むものであることが好ましい。

【0039】また、プロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチラクトン（GBL）、エチレンカーボネート

（EC）、スルホラン（SL）の少なくとも1種を含むものを主溶媒とし、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）の少なくとも1種を含むものを副溶媒としたものも使用可能である。

【0040】この本実施の形態に係る電気二重層コンデンサにおいては、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量、耐電圧を達成することができる。

10 【0041】

【実施例】以下、本実施の形態に係る電気二重層コンデンサと従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサとの特性上の違いを実施例1～実施例7、並びに比較例1及び比較例2に基づいて説明する。

【0042】実施例1～実施例7は、本実施の形態に係る電気二重層コンデンサに即した構成を有し、比較例1及び比較例2は、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサに即した構成を有する。

【0043】実施例1

20 石油コークス1kgを窒素雰囲気中で、800℃、5時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は100℃/時間とした。その後、石油コークスの炭化物を平均粒径40 μm に粉砕し、この炭素粉末200gと水酸化カリウム400gを混合して、窒素雰囲気中で、800℃、2時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は300℃/時間とした。

【0044】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗してアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積を N_2 BET法で測定したところ、344 m^2/g であった。

30 【0045】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。得られたシート状の炭素材料のマルチグラファイト構造は、図5に示すような易黒鉛化構造を示す。

【0046】前記シート状の炭素材料を直径20mmに打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートを溶媒とし、 $\text{TEA} \cdot \text{BF}_4$ を溶質として1mol/リットルの濃度になるように添加したもの）を含浸させて実施例1に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点-80℃以下のアルゴン雰囲気中が保持できるグローブボックス中で行った。

【0047】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。図7に3サイクルまでの充放電特性を示す。また、静電容量の測定結果は、図8の実施例1の欄に示すよう

に、 27 F/cc (4 V) であった。

【0048】また、同じ構成の電気二重層コンデンサを2組作製して所定の処理後における正極及び負極の分極性電極のX線回折強度を測定した結果を図9及び図10に示す。これら図9及び図10において、曲線aは、電気二重層コンデンサに組み立てる前の炭素材料のX線回折強度を示し、曲線bは、電気二重層コンデンサとして組み立てて1サイクルの充電を行った後、充電状態で電気二重層コンデンサを解体したときのX線回折強度を示し、曲線cは、1サイクルの充電に続く放電後、放電状態で電気二重層コンデンサを解体したときのX線回折強度を示す。

正極

組立前P1: $2\theta = 23.87^\circ$ ($d_{002} = 0.362$)
 4V充電後P2: $2\theta = 20.04^\circ$ ($d_{002} = 0.374$)
 放電後P3: $2\theta = 21.60^\circ$ ($d_{002} = 0.397$)

負極

組立前P1: $2\theta = 23.87^\circ$ ($d_{002} = 0.362$)
 4V充電後P2: $2\theta = 19.22^\circ$ ($d_{002} = 0.442$)
 放電後P3: $2\theta = 20.00^\circ$ ($d_{002} = 0.426$)

であった。

【0051】これらの図9及び図10から、正極側及び負極側とも、最初の充電によって、黒鉛類似の微結晶炭素94の層間に由来するピークP2が低角度側にあることから、層間が組み立て前の状態より大幅に広がり、放電後、層間が少し狭まることが確認された。

【0052】このことから、電気二重層コンデンサの充電により、有機電解液40の溶質イオンが黒鉛類似の微結晶炭素94の層間に挿入され、放電時に前記溶質イオンが脱着していることがわかる。

【0053】実施例2

石炭コークス1kgを窒素雰囲気中で、 900°C 、3時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ とした。その後、石炭コークスの炭化物を平均粒径 $40\mu\text{m}$ に粉碎し、この炭素粉末200gと金属ナトリウム200gを蓋のない開放状態とされた別々の容器に入れて隣り合わせに配置し、窒素雰囲気中で、 750°C 、12時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ とした。

【0054】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗して付着しているアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積を N_2 BET法で測定したところ、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0055】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。得られたシート状の炭素材料のマルチグラフアイト構造は、図5に示すような易黒鉛化構造を示す。

【0056】前記シート状の炭素材料を直径20mmに打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体

度を示す。なお、 2θ が約 18° 付近に存在するピークは、バインダーとしてのPTFEの存在を示すピークである。

【0049】そして、これらの図9及び図10において、 2θ が $20\sim 25^\circ$ の位置に存在するピークP1、P2及びP3が黒鉛類似の微結晶炭素94の層間に由来するピークに該当する。即ち、層間距離 d_{002} が大きいほど低角度側にピークが存在することになる。

【0050】具体的には、実施例1に係る炭素材料のピーク位置P1～P3と微結晶炭素94の層間距離 d_{002} は、

20 20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートを溶媒とし、TEA・BF₄を溶質として 1 mol/l ／リットルの濃度になるように添加したもの）を含浸させて実施例2に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点 -80°C 以下のアルゴン雰囲気保持できるグローブボックス中で行った。

【0057】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。静電容量の測定結果は、図8の実施例2の欄に示すように、 35 F/cc (4 V) であった。

【0058】実施例3

フェノール樹脂1kgを窒素雰囲気中で、 1600°C 、24時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ とした。その後、このフェノール樹脂の炭化物を平均粒径 $40\mu\text{m}$ に粉碎し、この炭素粉末200gと炭酸カリウム400gを混合して、窒素雰囲気中で、 900°C 、2時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ とした。

40 【0059】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗してアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積を N_2 BET法で測定したところ、 $705\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0060】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。得られたシート状の炭素材料のマルチグラフアイト構造は、図6に示すような難黒鉛化構造を示す。

50 【0061】前記シート状の炭素材料を直径20mmに

打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートを溶媒とし、TEA・BF₄を溶質として1mol/リットルの濃度になるように添加したもの）を含浸させて実施例3に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点-80℃以下のアルゴン雰囲気が保持できるグローブボックス中で行った。

【0062】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。静電容量の測定結果は、図8の実施例3の欄に示すように、22F/cc（4V）であった。

【0063】実施例4

石油ピッチ1kgを窒素雰囲気中で、800℃、2時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は100℃/時間とした。その後、石油ピッチの炭化物を平均粒径40μmに粉砕し、この炭素粉末200gと水酸化カリウム400gを混合して、窒素雰囲気中で、800℃、2時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は300℃/時間とした。

【0064】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗して付着しているアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積をN₂ BET法で測定したところ、412m²/gであった。

【0065】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。

【0066】前記シート状の炭素材料を直径20mmに打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートを溶媒とし、TEMA・BF₄を溶質として2mol/リットルの濃度になるように添加したもの）を含浸させて実施例4に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点-80℃以下のアルゴン雰囲気保持できるグローブボックス中で行った。

【0067】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。静電容量の測定結果は、図8の実施例4の欄に示すように、28.5F/cc（4V）であった。

【0068】実施例5

石炭コークス1kgを窒素雰囲気中で、900℃、3時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は100℃/時間とした。その後、石炭コークスの炭化物を平均粒径40μmに粉砕し、この炭素粉末200gと金属カリウム200gを蓋のない開放状態とされた別々の容器に入れて隣り合わせに配置し、窒素雰

気中で、800℃、2時間の熱処理を行い、炭化物をカリウム蒸気中に曝露した。このときの昇降温速度は300℃/時間とした。

【0069】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗して付着しているアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積をN₂ BET法で測定したところ、52m²/gであった。

【0070】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。

【0071】前記シート状の炭素材料を直径20mmに打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートとγ-ブチラクトンの混合物（重量比50:50）を溶媒とし、TEP・BF₄を溶質として1mol/リットルの濃度になるように添加したもの）を含浸させて実施例5に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点-80℃以下のアルゴン雰囲気保持できるグローブボックス中で行った。

【0072】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。静電容量の測定結果は、図8の実施例5の欄に示すように、31F/cc（4V）であった。

【0073】実施例6

石炭コークス1kgを窒素雰囲気中で、900℃、3時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は100℃/時間とした。その後、石炭コークスの炭化物を平均粒径40μmに粉砕し、この炭素粉末200gと金属カリウム200gを蓋のない開放状態とされた別々の容器に入れて隣り合わせに配置し、窒素雰囲気中で、800℃、2時間の熱処理を行い、炭化物をカリウム蒸気中に曝露した。このときの昇降温速度は300℃/時間とした。

【0074】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗して付着しているアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積をN₂ BET法で測定したところ、52m²/gであった。

【0075】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。

【0076】前記シート状の炭素材料を直径20mmに打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートとγ-ブチラクトンとジメチルカーボネートの混合物（重量比30:30:40）を溶媒とし、TEP・BF₄を溶質として

1 mol/リットルの濃度になるように添加したものを含浸させて実施例6に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点 -80°C 以下のアルゴン雰囲気保持できるグローブボックス中で行った。

【0077】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。静電容量の測定結果は、図8の実施例6の欄に示すように、 32.5F/cc （4V）であった。

【0078】実施例7

ヤシガラ1kgを窒素雰囲気中で、 1700°C 、24時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。その後、このヤシガラの炭化物を平均粒径 $40\mu\text{m}$ に粉碎し、この炭素粉末200gと炭酸カリウム400gを混合して、窒素雰囲気中で、 900°C 、2時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。

【0079】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗して付着しているアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積を N_2 BET法で測定したところ、 $754\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0080】この炭素粉末1gと、導電材料としてカーボンブラック0.1g、バインダーとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）0.1gを混練、圧延して厚み0.5mmのシート状にした。

【0081】前記シート状の炭素材料を直径20mmに打ち抜いたものを分極性電極24及び26とし、集電体20及び22、セパレータ28と組み合わせ、更に、有機電解液40（プロピレンカーボネートを溶媒とし、EMI・PF₆を溶質として3.5mol/リットルの濃度になるように添加したもの）を含浸させて実施例7に係る電気二重層コンデンサ（例えば単電極タイプ）を作製した。なお、電気二重層コンデンサの組立は、露点 -80°C 以下のアルゴン雰囲気が保持できるグローブボックス中で行った。

【0082】得られた電気二重層コンデンサを4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を行った。静電容量の測定結果は、図8の実施例7の欄に示すように、 25F/cc （4V）であった。

【0083】比較例1

石油コークスを平均粒径 $40\mu\text{m}$ に粉碎し、この炭素粉末200gと水酸化カリウム400gを混合して、窒素雰囲気中で、 800°C 、2時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。

【0084】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗してアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積を N_2 BET法で測定したところ、 $2032\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0085】この炭素粉末を使用して実施例1と同じ条件で電気二重層コンデンサを作製し、4Vまで、10mA

Aの充電、5mAの放電電流で充放電を試みたが、電圧が3Vを超えたあたりから、有機電解液40が分解し、 H_2 、 CO_2 を主体とするガスが大量に発生し、連続的な充放電が不可能であった。

【0086】従って、静電容量の測定は、同じ条件で作製した別の電気二重層コンデンサを用いて2.5Vで行った。その測定結果は、図8の比較例1の欄に示すように、 21F/cc （2.5V）であった。

【0087】また、同じ構成の電気二重層コンデンサを2組作製して所定の処理後における正極及び負極の分極性電極のX線回折強度を測定した結果を図11及び図12に示す。これら図11及び図12において、3つの状態でのX線回折強度、即ち、電気二重層コンデンサに組み立てる前の炭素材料のX線回折強度、電気二重層コンデンサとして組み立てて1サイクルの充電を行った後、充電状態で電気二重層コンデンサを解体したときのX線回折強度、並びに1サイクルの充電に続く放電後、放電状態で電気二重層コンデンサを解体したときのX線回折強度は全て同じ曲線、即ち、共に $2\theta=22.0^{\circ}$ を中心としたブロードなピークをもつ曲線となった。この場合の微結晶炭素94の層間距離 d_{002} は、 0.391nm であった。

【0088】このことから、微結晶炭素94の層間に溶質イオンは挿入されず、従来の活性炭と同様の動作が行われていることがわかる。

【0089】比較例2

フェノール樹脂1kgを窒素雰囲気中で、 800°C 、24時間の熱処理を行い、室温まで冷却した。このときの昇降温速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。その後、このフェノール樹脂の炭化物を平均粒径 $40\mu\text{m}$ に粉碎し、この炭素粉末200gと炭酸カリウム400gを混合して、窒素雰囲気中で、 900°C 、2時間の熱処理を行った。このときの昇降温速度は $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とした。

【0090】室温まで冷却した後、この炭素粉末を水洗してアルカリ分を除去し、乾燥させた。この炭素粉末の比表面積を N_2 BET法で測定したところ、 $1810\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0091】この炭素粉末を使用して実施例2と同じ条件で電気二重層コンデンサを作製し、4Vまで、10mAの充電、5mAの放電電流で充放電を試みたが、電圧が3Vを超えたあたりから、有機電解液40が分解し、 CO_2 を主体とするガスが大量に発生し、連続的な充放電が不可能であった。

【0092】従って、静電容量の測定は、同じ条件で作製した別の電気二重層コンデンサを用いて2.5Vで行った。その測定結果は、図8の比較例2の欄に示すように、 17F/cc （2.5V）であった。

【0093】まとめ

以上のことから、有機電解液40の溶質イオンが黒鉛類似の微結晶炭素94の層間に挿入されて静電容量が発現

する本実施の形態に係る電気二重層コンデンサは、静電容量、耐電圧共に、従来の活性炭を用いた電気二重層コンデンサより上回った。

【0094】これは、従来の活性炭では、有機電解液40の溶質イオンを吸着させる細孔を水蒸気やアルカリを用いた酸化反応を利用して形成するため、黒鉛類似の微結晶炭素94の末端に多量の酸性官能基が形成され、これを用いた電気二重層コンデンサでは充電時にこの酸性官能基が電解液の電気分解に関与するために耐電圧が制限されているものと考えられる。

【0095】一方、本実施の形態に係る電気二重層コンデンサにおいては、有機電解液40の溶質イオンが黒鉛類似の微結晶炭素94の層間に挿入されて静電容量が発現するため、細孔は有機電解液40が炭素粒子内部に浸入するのに必要なだけあればよいことから、酸性官能基が少なく、そのため、耐電圧が向上したのものと考えられる。

【0096】本実施の形態に係る電気二重層コンデンサに使用される炭素材料を製造するためには、アルカリ金属又はアルカリ金属化合物の少なくとも1種と共にアルカリ金属の蒸気が発生する温度以上で熱処理することが必須条件となる。

【0097】水酸化カリウムを用いる場合は800℃以上、炭酸カリウムを用いる場合は890℃以上、水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウムを用いる場合は900℃以上、水酸化リチウム及び炭酸リチウムを用いる場合は620℃以上で熱処理することが好ましい。

【0098】一方、アルカリ金属を用いる場合、金属カリウムはその融点である64℃以上、金属ナトリウムはその融点である98℃以上、金属リチウムはその融点である186℃以上が必要である。但し、反応を迅速に促進させるために、250℃以上で熱処理することが好ましい。

【0099】なお、この発明に係る電気二重層コンデンサ及びその製造方法は、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0100】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る電気二重層コンデンサ及びその製造方法によれば、従来の活性炭方式の電気二重層コンデンサを上回る静電容量及び耐電圧を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態に係る単電極セルタイプの電気二重層コンデンサを示す構成図である。

【図2】図2A～図2Dは本実施の形態に係る単キャパシタセルタイプの電気二重層コンデンサの製造過程を示す工程図である。

【図3】本実施の形態に係る単キャパシタセルタイプの電気二重層コンデンサを組み合わせて電気二重層コンデンサモジュールを作製した状態を示す説明図である。

【図4】本実施の形態に係る巻回型の電気二重層コンデンサを一部破断して示す斜視図である。

10 【図5】本実施の形態に係る電気二重層コンデンサに使用される炭素材料を構成する易黒鉛化炭素の構造を概略的に示す説明図である。

【図6】本実施の形態に係る電気二重層コンデンサに使用される炭素材料を構成する難黒鉛化炭素の構造を概略的に示す説明図である。

【図7】実施例1に係る電気二重層コンデンサ（単電極セルタイプ）の充放電特性を示す特性図である。

【図8】実施例1～実施例7並びに比較例1及び比較例2に係る電気二重層コンデンサの静電容量を示す表図である。

20 【図9】実施例1に係る電気二重層コンデンサにおいて、所定の処理後における正極の分極性電極のX線回折強度を示す特性図である。

【図10】実施例1に係る電気二重層コンデンサにおいて、所定の処理後における負極の分極性電極のX線回折強度を示す特性図である。

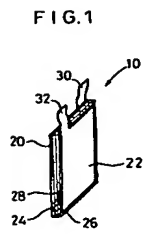
【図11】比較例1に係る電気二重層コンデンサにおいて、所定の処理後における正極の分極性電極のX線回折強度を示す特性図である。

30 【図12】比較例1に係る電気二重層コンデンサにおいて、所定の処理後における負極の分極性電極のX線回折強度を示す特性図である。

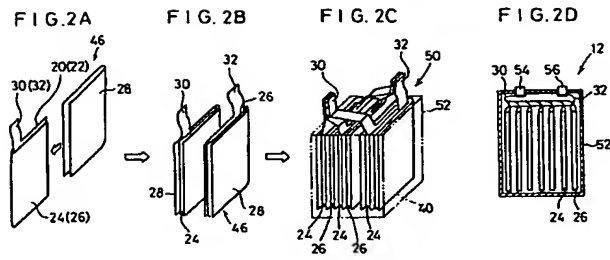
【符号の説明】

10…単電極セル	12…単キャ
パシタセル	
20、22…集電体	24、26…
分極性電極	
30、32…電極取出し部	40…有機電
解液	
50…積層体	90…易黒鉛
40 化炭素	
92…難黒鉛化炭素	94…微結晶
炭素	
96…構造体	d ₀₀₂ …層間
距離	

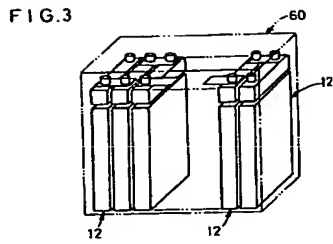
【図1】



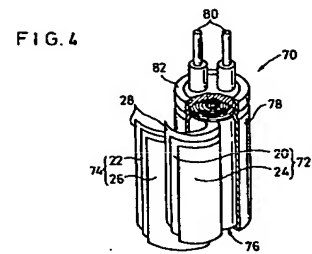
【図2】



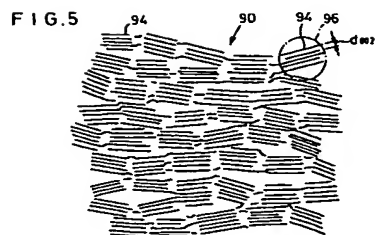
【図3】



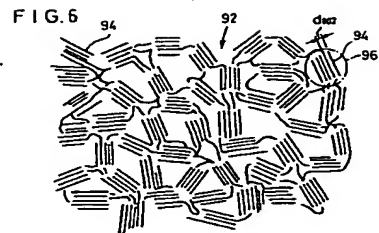
【図4】



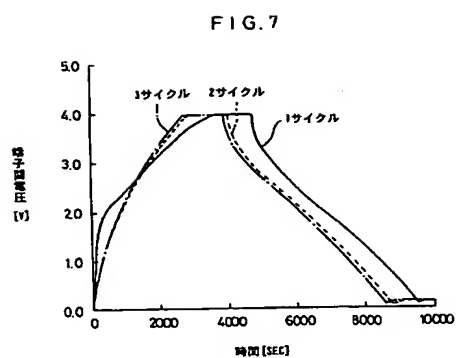
【図5】



【図6】



【図7】

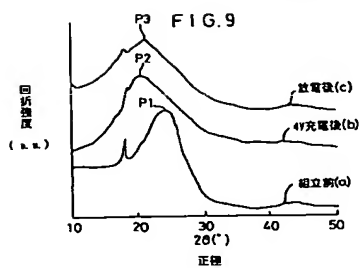


【図8】

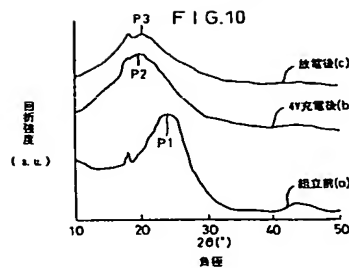
FIG. 8

	静電容量
実施例1	27F/cc (4V)
実施例2	35F/cc (4V)
実施例3	22F/cc (4V)
実施例4	28.5F/cc (4V)
実施例5	31F/cc (4V)
実施例6	32.5F/cc (4V)
実施例7	26F/cc (4V)
比較例1	21F/cc (2.5V)
比較例2	17F/cc (2.5V)

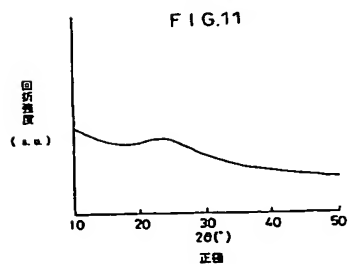
【図9】



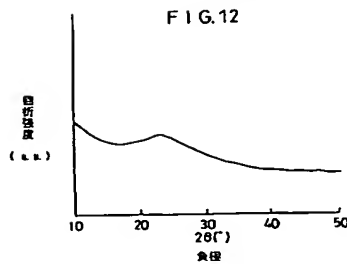
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

- (72)発明者 新居 裕介
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日
本碍子株式会社内
- (72)発明者 勝川 裕幸
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日
本碍子株式会社内

- (72)発明者 吉田 均
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日
本碍子株式会社内
- (72)発明者 竹内 誠
東京都昭島市武蔵野 3 丁目 1 番 2 号 日本
電子株式会社内
- (72)発明者 岡村 勉夫
神奈川県横浜市南区南太田 2 丁目19番 6 号
株式会社岡村研究所内